

Electrolytic manganese oxide and method of manufacturing the same

Publication number: CN1125784

Publication date: 1996-07-03

Inventor: TAKEHARA HISAO (JP); NAKAYAMA YOSHIHIRO (JP); SHIMIZUGAWA RYOICHI (JP)

Applicant: JAPAN METALS & CHEM CO LTD (JP)

Classification:

- international: C01G45/02; C25B1/21; H01M4/50; C01G45/00; C25B1/00; H01M4/50; (IPC1-7): C25B1/00

- european: C01G45/02; C25B1/21; H01M4/50

Application number: CN19951005562 19950608

Priority number(s): JP19940337115 19941226; US19950574927 19951219

Also published as:

EP0724027 (A2)

US5938910 (A1)

US5746902 (A1)

JP8175818 (A)

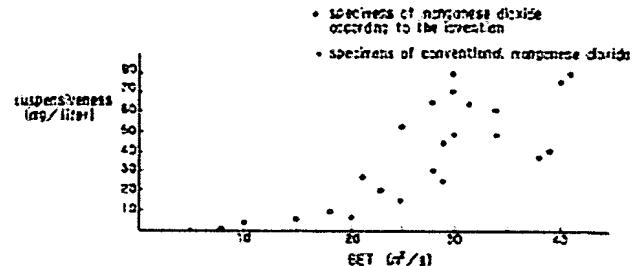
EP0724027 (A3)

[Report a data error here](#)

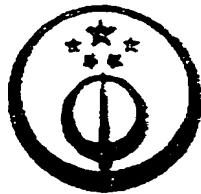
Abstract not available for CN1125784

Abstract of corresponding document: **US5938910**

Electrolytic manganese dioxide having a BET specific surface area of less than 30 m²/g and a suspensiveness of less than 50 mg/liter is used for alkaline manganese batteries and manganese batteries to make them excellent both in initial performance and storability. The electrolytic manganese dioxide may be made by a suspension method or a clarification method.



Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95105562.3

[51]Int.C16

C25B 1/00

[43]公开日 1996年7月3日

[22]申请日 95.6.8

[30]优先权

[32]94.12.26[33]JP[31]6-337115

[71]申请人 日本住化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 竹原尚夫 中山义博 清水川凉一
岸川勉 村井匠 高桥文也
高桥恒

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 8 页

[54]发明名称 电解二氧化锰及其生产方法

[57]摘要

本发明提供了一种适用于碱性电池和锰电池并能提高其初始性能和耐贮性的二氧化锰，并给出了这种二氧化锰的生产方法。本发明所指的电解二氧化锰具有小于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积（小于 $27\text{m}^2/\text{g}$ 更优）和小于 $50\text{mg}/\text{L}$ 的悬浮度。根据本发明，生产电解二氧化锰的方法可以是悬浮法、澄清法，以及交替地使用悬浮法和澄清法。无论是悬浮法或是澄清法，阳极电流密度可以在规定的范围内周期性地在两个或两个以上值之间变换。

(BJ)第 1456 号

111

BEST AVAILABLE COPY

权利要求书

1、电解二氧化锰，其特征在于，具有BET比表面积小于30 m^2/g ，悬浮度小于50 mg/L。

2、电解二氧化锰，其特征在于，具有BET比表面积小于27 m^2/g ，悬浮度小于50 mg/L。

3、一种制备电解二氧化锰的方法，其特征在于，电解是在电解槽中在以下的条件下进行：
通过将二氧化锰以0.01-0.2 g/L的速率加入电解槽中，而把平均颗粒粒径小于5 μm 的二氧化锰悬浮于电解槽的溶液内，并且把电解槽溶液中的硫酸的浓度保持在0.40-0.55 M，阳极电流密度保持在0.4-3.0 A/dm²，电解温度保持在93-103°C，并且阳极电流密度和电解温度之间保持在以 $103 \geq Y \geq 1.67X + 92.33$ (X表示阳极电流密度，Y表示电解温度) 表示的关系中。

4、一种制备电解二氧化锰的方法，其特征在于，电解是在一电解槽中在以下的条件下进行：
将二氧化锰悬浮于电解溶液中，并且将阳极电流密度以权利要求3所规定的范围内，在两个或两个以上值之间周期性地变动。

5、一种制备电解二氧化锰的方法，其特征在于，电解是在一电解槽中在以下条件下进行：
将电解槽溶液中硫酸的浓度保持在0.30-0.45 M，阳极电流密度保持在0.4-0.9 A/dm²，电解温度保持在94-103°C，并且阳极电

钾元素。

从上述X射线衍射分析的结果，完全可以得出如下的结论，本发明的低BET值的EMD具有良好的结晶性和排列整齐的晶格结构，为H⁺离子和电子的扩散和运动提供了良好的条件。总之，根据本发明的低BET值的EMD，如果使用正确，是提高所有碱性电池的初始性能和耐贮性的良好材料；尤其是对锰电池。在不久的将来这种电池将主要用于低负荷放电系统。

虽然对钾吸附性已有过一些研究（如“表面[Hyomen (Surface)]”期刊，第26卷，No. 6: 376, 1988），本发明人发现，在EMD与含有浓度高达40% (wt) KOH的碱溶液反应前后，BET值的变化与钾吸附率成正比。图11表明了这一线性关系。

根据本发明人的研究结果，钾并不是象公认的那样以密集的方式，特异地被吸附在EMD颗粒的表面，而是均匀地分布于整个晶体的内部结构中。钾侵入晶体结构内部的现象可说明EMD被碱性溶液的侵蚀。根据一个有关钾吸附性和碱性电池放电的其它一些特性的研究结果（电化学与工业物理化学(Denki Kagaku and Kogyo Buturi Kagaku), 62-NO. 9792, 1994），如果EMD颗粒不受钾离子的侵入，则对电池的工作更为有利。这与发明人的结果是一致的。

下文将通过实施例对本发明做更进一步的介绍。

实施例1

将硫酸锰溶液以连续操作的方式注入电解槽(10³ m)中。此电解槽配置有钛板的阳极，和黑碳板的阴极。将电解槽溶液中锰离子的浓度调整到0.5-1.0 M之间。然后，根据表1提供的参数，制备编号1至12的样品。

用一般的后处理技术刮去所有电解淀积。在相同的电解条件下，当把用作碱性电池的样品颗粒直径控制在40-45 μ m，把用作锰电池的样品颗粒直径控制在20-25 μ m，这些样品的BET值和悬浮度没有显示很大的差别。对于用作碱性电池的样品来说，具有相对较小悬浮度的样品显示出相对较高的碱性初始电位（相对Hg/HgO）。代表本发明的第5至10号样品，其BET值和悬浮度都很优良。

实施例2

用表1所列的样品制备LR6无汞碱性电池和R20无汞ZnCl₂锰电池，并进行了初始性能和耐贮性测试。表2列出测试结果。

表2中的数值是以30 m²/g BET值的样品(4)的各值以100表示而得的相应值。在预定的填充压力下，用EMD充填制备的碱性电池到预定的各个体积，以致使它们反映它们之间填充效率的差别。具体地说，EMD的体积如果把样品(4)作为参照值100，则(1)和(2)为96，(3)为100，(5)至(8)和(11)为105，(9)和(10)为107，(12)为100。另一方面，对于制出的锰电池来说，充入的EMD往往具有相同的体积和相同的重量。耐贮性是以相对于初始电位（初始电位以100表示）的电位来表示的。

从表2可以看出，由于EMD重量的增加，用样品(5)至(10)制出的碱性电池显示出较好的初始性能。也由于悬浮度的降低，这种电池也显示出较好的耐贮性。而由这些样品制出的锰电池也显示出较好的耐贮性和在低负荷条件下较好的初始性能。

实施例3

在预定的填充压力下，将各个样品分别充到增大的体积，而制出R20无汞ZnCl₂电池。表3列出所得结果。具体地说，把样品(4)的

表 1

序号	电解条件					EMD特性 (用于碱电池)		
	电流密度 A/dm ²	电解温度 °C	槽内硫酸 浓度 mol/L	二氧化锰 颗粒直径 μm	二氧化锰 加入速率 g/L	BET m ² /g	悬浮度 mg/L	碱性初始电势 (相对于Hg/HgO) mV
(1)*1	0.8	93	0.45	-	-	38	40	245
(2)*2	2.5	95	0.45	0.17	0.3	34	70	240
(3)*1	1.8	95	0.40	7.0	0.3	32	65	250
(4)*1	0.8	95	0.45	-	-	30	80	255
(5)	2.0	98	0.40	4.0	0.15	29	45	260
(6)	0.9	103	0.45	-	-	28	30	265
(7)	1.6	97	0.40	2.0	0.05	25	15	263
(8)	1.0	95	0.50	1.0	0.10	24	15	270
(9)	1.6	97	0.40	1.0	0.20	18	8	260
(10)*3	2.0	98	0.40	4.0	0.15	15	5	265
	0.4	103	0.45	-	-			
	(平均电流密度 -1.33)							
(11)*1	1.6	95	0.40	0.17	0.3	24.5	55	255
(12)*1	1.6	95	0.40	7.0	0.3	30	70	248

注: *1. 用常规方法电解
 *2. 根据日本专利公开号NO.63-26389的方法电解
 *3. 根据本发明的、用变换负荷的方法电解
 (2.0A/dm² × 14小时 + 0.4A/dm² × 10小时)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

BEST AVAILABLE COPY